



EPO-BERLIN

14 -08- 2003

REC'D 05 SEP 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 40 350.3
Anmeldetag: 28. August 2002
Anmelder/Inhaber: Atotech Deutschland GmbH,
Berlin/DE
Bezeichnung: Vorrichtung und Verfahren zum Regenerieren eines
stromlosen Metallabscheidebades
IPC: C 23 C, B 01 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Patentanwälte
Effert, Bressel und Kollegen
European Patent Attorneys · European Trade Mark Attorneys

. PAe Effert, Bressel und Kollegen Radickestraße 48 · 12489 Berlin . .

Dipl.-Ing. Udo Effert
Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Burkhard Bressel
Dipl.-Ing. Volker Zucker
Dipl.-Ing. Günter Köckeritz

Radickestr. 48
12489 Berlin-Adlershof
Deutschland

Telefon ++49(0)30 - 670 00 60
Telefax ++49(0)30 - 670 00 670

Internet: www.patentberlin.de
e-mail: office@patentberlin.de

28. August 2002

P05.303.2DE

BR

Atotech Deutschland GmbH
Erasmusstraße 20
10553 Berlin

**Vorrichtung und Verfahren zum Regenerieren eines stromlosen Metall-
abscheidebades**

Vorrichtung und Verfahren zum Regenerieren eines stromlosen Metallabscheidebades

Beschreibung:

5

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Regenerieren eines stromlosen, insbesondere Hypophosphit enthaltenden Metallabscheidebades. Die Erfindung dient insbesondere zum elektrodialytischen Regenerieren von Bädern zum stromlosen Abscheiden von Nickelschichten, insbesondere Nickel/Phosphor-Schichten.

10

Die stromlose Beschichtung von Substraten mit Metallen und Legierungen ist ein autokatalytischer Prozess, bei dem gelöste Metallionen mittels eines in der Lösung befindlichen Reduktionsmittels zum Metall reduziert und auf einem geeigneten Substrat abgeschieden werden. Oft werden dabei noch weitere Komponenten mit in die Schicht eingebaut, beispielsweise Phosphor.

15

Üblicherweise werden mit einem derartigen Verfahren Metalle, wie Nickel, Kupfer, Kobalt, Palladium, Platin und Gold, auf ein Substrat aufgebracht. Als Reduktionsmittel dienen in den meisten Fällen Natriumhypophosphit, Natriumborhydrid oder Dimethylaminoboran.

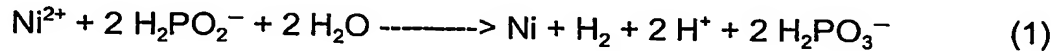
Gegenüber den herkömmlichen galvanischen Verfahren zur Metallabscheidung weisen die stromlos abgeschiedenen Schichten eine Reihe von Vorteilen auf, wie homogene Schichtverteilung, günstige mechanische Eigenschaften und hohe Korrosionsbeständigkeit.

25

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren für das Beispiel der Abscheidung von Nickel/Phosphor-Schichten mittels Hypophosphit beschrieben.

Das Verfahren lässt sich aber auch für andere stromlose Metallisierungsverfahren einsetzen:

Der wesentliche Prozess bei der stromlosen Nickelabscheidung ist in folgender Gleichung dargestellt:



Bei der stromlosen Nickelabscheidung werden also ständig gelöste Nickelionen und das Reduktionsmittel Hypophosphit verbraucht, während die Konzentration des Oxidationsprodukts Orthophosphit (H_2PO_3^- , HPO_3^{2-}) zunimmt. Die Nickel- und Hypophosphit-Konzentration müssen im Bad innerhalb einer schmalen Bandbreite gehalten werden. Daher müssen diese Bestandteile fortwährend ergänzt werden. Die Metallionen werden in Form von Salzen ergänzt, wodurch sich gleichzeitig störende Anionen, wie beispielsweise Sulfat, im Bad anreichern.

Da das Reduktionsmittel und die die Nickelionen enthaltenden Salze bei der Abscheidereaktion ferner Reaktionsprodukte hinterlassen, die sich in dem Abscheidebad anreichern, ist die Lebensdauer des Bades zwangsläufig begrenzt. Das Alter eines Bades wird üblicherweise in Metall-Turn-Over (MTO) angegeben. Wenn die gesamte Menge der normalen anfänglichen Metallkonzentration aus einer Volumeneinheit abgeschieden worden ist, ist 1 MTO erreicht. Nach üblicherweise 6 - 10 MTO erreichen die Störstoffe eine so hohe Konzentration, dass die Qualität und die Abscheidegeschwindigkeit des Metalls außerhalb der tolerierbaren Bereiche liegen. Nach dem Stand der Technik werden diese Bäder dann entsorgt, und es muss ein neues Bad angesetzt werden.

Die notwendige Entsorgung und der erforderliche Neuansatz der Bäder führt zu hohen Kosten und zur Umweltbelastungen. Deshalb wurden verschiedene Verfahren vorgeschlagen, mit denen die Standzeit der Bäder zur stromlosen Metallabscheidung verlängert werden kann.

In US-A-5,221,328 wird zur Verlängerung der Standzeit von stromlosen Nickelbädern ein Verfahren beschrieben, mit dem in einem Nickel/Phosphor-Abscheidabad entstandenes Orthophosphit als Metallsalz ausgefällt und abgetrennt werden kann. Als Fällungsmittel kommen Yttrium und Lanthanide in Frage. Die hierfür notwendigen Chemikalien sind jedoch recht teuer. Außerdem können im Bad verbleibende gelöste Bestandteile dieser Zusätze die Qualität der Metallüberzüge beeinträchtigen.

Von C.D. Iacovangelo wird in "Plating and Surface Finishing", September 1995, Seiten 77 bis 82, vorgeschlagen, die störende Ausfällung von Nickelorthophosphit durch Zugabe von Komplexbildnern zu verhindern. Dadurch wird die Konzentration an gelösten freien Nickelionen verringert.

Bei dem ENVIRO CP-Verfahren von Firma Martin Marietta, U.S.A. werden die störenden Komponenten im Bad mittels Adsorption an Ionenaustauscherharzen abgetrennt. Zur vollständigen Abtrennung und Regenerierung des Abscheidabades wird ein kompliziertes Verfahren durchgeführt, bei dem mehrere unterschiedliche Ionenaustauschersäulen und Behälter für diverse Prozessflüssigkeiten benötigt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Regenerierung von stromlosen Nickelbädern besteht darin, ein elektrodialytisches Verfahren anzuwenden. Beim Elektrodialyseverfahren werden geladene Ionen durch permselektive Ionenaustauschermembranen in einem elektrischen Feld transportiert (überführt), so dass Wertstoffionen von Störstoffionen in geeigneter Weise getrennt werden können.

Von Y. Kuboi und R. Takeshita wird ein elektrodialytisches Verfahren zur Abtrennung der unerwünschten Badkomponenten beschrieben (Electroless Nickel Conference 1989, Proceedings, Prod. Finishing Magazine, 1989, Seiten 16-1 bis 16-15). Bei diesem Verfahren wird das stromlose Nickelbad als sogenanntes Diluat durch eine Elektrodialysezelle geleitet. Der Diluatraum in der Elektrodialysezelle ist hierzu anodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran

von dem mit der Anode in Kontakt stehenden Anodenraum und kathodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran von dem mit der Kathode in Kontakt stehenden Kathodenraum getrennt. Diese beiden letztgenannten Räume werden auch als Konzenträume bezeichnet. Die im Abscheidebad unerwünschten Sulfat- und Orthophosphitionen werden in den Anodenraum und die unerwünschten Natriumionen, die vom eingesetzten Natriumhypophosphit herrühren, in den Kathodenraum überführt. In Laboratoriumsversuchen hat sich jedoch herausgestellt, dass neben den unerwünschten Sulfat-, Orthophosphit- und Natriumionen auch die für das Abscheideverfahren wichtigen Badbestandteile, nämlich die Nickel-, Hypophosphitionen und die organischen Komplexbildner (meist Carbonsäuren bzw. deren Anionen) in die Konzenträume überführt werden.

In DE 43 10 366 C1 wird ein elektrodialytisches Verfahren zur Regenerierung von stromlosen Nickel/Phosphor-Bädern beschrieben. Das zu regenerierende Nickel/Phosphor-Bad wird hierzu durch einen Raum in einer Elektrodialysezelle geführt, der sowohl kathodenseitig als auch anodenseitig durch jeweils eine Anionenaustauschermembran von den angrenzenden Räumen abgetrennt ist (Diluatraum). Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden Ortho- und Hypophosphitionen in den anodenseitig zum Diluatraum liegenden Konzenträum überführt. Diese Lösung wird anschließend in den mit der Kathode in Kontakt stehenden Kathodenraum gefördert. Hypophosphit kann von dort aus durch Überführung wieder in den Diluatraum übertreten, während Orthophosphit an der Kathode zu Hypophosphit reduziert und das entstandene Hypophosphit anschließend ebenfalls in den Diluatraum überführt werden soll. Es hat sich aber in Versuchen herausgestellt, dass diese Reduktionsreaktion tatsächlich nicht stattfindet. Es wird ferner vorgeschlagen, eine Vielzahl der angegebenen Zellen parallel zu schalten. Auch mit dieser Zelle wird nicht der Nachteil behoben, der dem von Y. Kuboi und R. Takeshita beschriebenen Verfahren innewohnt. Außerdem reichern sich in dieser Lösung auch Sulfat- und Natriumionen an.

Auch in US-A-5,419,821 wird ein elektrodialytisches Verfahren zum Regenerieren stromloser Metallisierungsbäder beschrieben. Ähnlich wie in DE 43 10 366 C1 werden Hypophosphit und Orthophosphit über eine Anionenaustauschermembran in einen anodenseitigen Konzentratraum überführt und damit abgetrennt. Auch in diesem Fall wird die anodenseitige Konzentratlösung in den Kathodenraum überführt, so daß Hypophosphit von dort wieder in den Diluatraum gelangen kann. Orthophosphit wird durch Zugabe von Magnesium- oder Calciumsalzen zu der Lösung, die diesen Raum durchströmt, ausgefällt und dem Gesamtprozess auf diese Weise entzogen. Nachteilig ist indes, dass störende Natrium- und Sulfationen aus der Nickelbadlösung nicht entfernt werden können.

Um die Nachteile der vorstehend beschriebenen Verfahren zu beheben, wurde in EP 0 787 829 A1 ein Verfahren zum elektrodialytischen Regenerieren von stromlosen Nickel/Phosphor-Bädern vorgeschlagen, bei dem das Verfahren in zwei verschiedenen Varianten eingesetzt wird. Dieses Verfahren wird in jeder der beiden Varianten diskontinuierlich betrieben. Die eine Variante stellt ein zweistufiges Verfahren dar, bei dem die verbrauchte Abscheidelösung zunächst in den Diluatraum einer Elektrodialysezelle geleitet wird, die von zwei Konzentraträumen durch eine Anionenaustauschermembran auf der der Anode zugewandten Seite und von einer monoselektiven Kationenaustauschermembran auf der der Kathode zugewandten Seite begrenzt ist. Monoselektive Ionenaustauschermembranen unterscheiden sich von normalen Ionenaustauschermembranen dadurch, dass sie einfach geladene Ionen passieren lassen, nicht jedoch mehrfach geladene Ionen. In der ersten Verfahrensstufe werden dadurch Natrium-, Hypophosphit-, Orthophosphit-, Sulfat- und Carbonsäureanionen in die Nachbarkompartimente überführt, während Nickelionen im Diluatraum verbleiben. Anschließend werden die jeweiligen Lösungen in eine zweite Elektrodialysezelle geleitet, in der ein Konzentratraum zwischen zwei Diluaträumen angeordnet und von diesen anodenseitig durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran und kathodenseitig von einer Kationenaustauschermembran abgetrennt ist. In diesem Fall werden die Hypophosphit- und Carbonsäu-

reanionen sowie die Natriumkationen wieder in den Diluatraum überführt, nicht jedoch die Orthophosphit- und Sulfationen. In der Bilanz werden also die Orthophosphit- und Sulfationen entfernt, nicht jedoch die Natriumionen. Da die Ladungsbilanz in jedem einzelnen der Verfahrensschritte gewährleistet sein muss, kann nicht die gesamte Menge der Orthophosphit- und Sulfationen entfernt werden, da der den im Diluatraum zurückbleibenden Natriumionen entsprechende Anteil an anionischen Gegenionen ebenfalls im Diluatraum zurückbleiben muss. Dadurch wird die Wirksamkeit der Trennung maßgeblich beeinträchtigt.

In der zweiten Variante, die als einstufiges Verfahren ausgebildet ist, wird die Badlösung in den Kathodenraum einer aus drei Elektrolyträumen bestehenden Elektrodialysezelle gegeben, wobei der mittlere Raum von den anderen Räumen anodenseitig durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran und kathodenseitig durch eine monoselektive Kationenaustauschermembran abgetrennt ist. Die Lösung, die in dem Anodenraum enthalten ist, wird in den Kathodenraum geleitet. Die Badlösung wird zunächst in den Kathodenraum eingeleitet. Hypophosphit- und Orthophosphitionen sollen in den mittleren Raum überführt werden. Dies erscheint jedoch unmöglich, da zwischen beiden Räumen eine Kationenaustauschermembran angeordnet ist. Aus diesem Grunde ist nicht erkennbar, wie das Verfahren realisiert werden kann.

In DE 198 49 278 C1 sind ferner ein Verfahren und eine Vorrichtung zum elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen, Hypophosphitionen als Reduktionsmittel enthaltenden Metallabscheidebades beschrieben, mit dem ein gleichbleibend niedriger Gehalt an störenden Ionen im Metallabscheidebad gewährleistet werden kann. Der Anwender dieser Erfindung kann die Standzeit der Bäder praktisch beliebig verlängern. In der Praxis wurden bisher weit über 200 MTO erreicht. Neben der Verlängerung der Standzeit kann auch eine gleichbleibend hohe Qualität der abgeschiedenen Überzüge erreicht werden. Durch eine geeignete Anordnung von Anionenaustauschermembranen und monovalent permselektiven Anionenaustauschermembranen, die in DE 198 49

278 C1 beschrieben ist, können die monovalenten Anionen (insbesondere Hypophosphit) dem Abfallkreislauf entzogen und dem Wertstoffkreislauf wieder zugeführt werden.

5 Die bekannten Verfahren und Vorrichtungen weisen verschiedene Nachteile auf:

10 1. Je nach den verwendeten Membrantypen kann der Verlust an Metallionen vom Wertstoffkreislauf (Diluat) in den Abfallkreislauf (Konzentrat) bis zu 10 % der im Metallisierungsbad abgeschiedenen Menge betragen. Somit treten Wertstoffverluste auf.

15 2. Der Abfallstrom enthält einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Metallionen, beispielsweise Nickelionen, was einen entsprechenden Aufwand bei der Abwasserbehandlung erfordert und zu einem entsprechenden Anfall an Metallschlamm führt.

20 3. Der größte Nachteil der bekannten Verfahren und Vorrichtung besteht in der Gefahr, dass sich unerwünschte Ausplattierungen innerhalb der Regenerationsvorrichtung bilden. Dies vermindert zum einen die Anlagenverfügbarkeit durch unvermeidliche Reinigungszyklen (Metallstrippen) und führt zum anderen zu Schäden und Effizienzverlusten an der Anlage.

25 Der vorliegenden Erfindung liegt von daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren und Vorrichtungen zu vermeiden und insbesondere ein Verfahren und eine Vorrichtung zu finden, mit denen Metallabscheidebäder regeneriert werden können, die insbesondere Hypophosphit als Reduktionsmittel enthalten. Durch die Erfindung soll insbesondere erreicht werden, dass die Wertstoffe (Metallionen, Reduktionsmittel, Komplexbildner) weitgehend im Wertstoffkreislauf erhalten bleiben und dass die Störstoffe (Reaktionsprodukte, Ballaststoffe) möglichst weitgehend aus dem Wertstoffkreislauf entfernt werden.
30 . den.

Das Problem wird gelöst durch die Vorrichtung zum Regenerieren eines stromlosen Metallabscheidebades gemäß Anspruch 1 und das Verfahren zum Regenerieren eines stromlosen Metallabscheidebades gemäß Anspruch 8. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Sofern in der nachfolgenden Beschreibung der Erfindung und den Patentansprüchen auf Elektrodialyseeinrichtungen, Diluaträume, Konzentraträume, Hauptkationenaustauscher, Anionenaustauscher, Ionenaustauschermembranen, Kathoden, Anoden, Stromversorgungen, Vorlagebehälter, Regenerierflüssigkeitsbehälter, Zwischenspeicherbehälter bzw. Sicherheitskationenaustauscher Bezug genommen wird, so soll es sich um eine Elektrodialyseeinrichtung oder mehrere Elektrodialyseeinrichtungen, einen Diluatraum oder mehrere Diluaträume, einen Konzentratraum oder mehrere Konzentraträume, einen oder mehrere Hauptkationenaustauscher, einen oder mehrere Anionenaustauscher, eine Ionenaustauschermembran oder mehrere Ionenaustauschermembranen, eine Kathode oder mehrere Kathoden, eine Anode oder mehrere Anoden, eine Stromversorgung oder mehrere Stromversorgungen, einen oder mehrere Vorlagebehälter, einen oder mehrere Regenerierflüssigkeitsbehälter, einen oder mehrere Zwischenspeicherbehälter bzw. einen oder mehrere Sicherheitskationenaustauscher handeln.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung und das Verfahren dienen vor allem zum elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen, insbesondere Hypophosphit enthaltenden Metallabscheidebades, beispielsweise eines Bades zum Abscheiden von Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Palladium-, Platin- oder Goldschichten. Die Vorrichtung und das Verfahren sind insbesondere geeignet zum elektrolytischen Regenerieren von stromlosen Nickelbädern. Die erfindungsgemäß regenerierbaren Bäder können insbesondere Hypophosphit als Reduktionsmittel enthalten. Daher kann Phosphor als Bestandteil der Schicht mit abgeschieden werden. Als Hypophosphit sind alle Hypophosphitsalze sowie die freie Säure,

H_3PO_2 , verwendbar. Salze können insbesondere als Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung umfasst Elektrodialyseeinrichtungen, die jeweils Diluaträume zur Aufnahme des Metallabscheidebades, jeweils von den Diluaträumen durch Ionenaustauschermembranen getrennte Konzentraträume zur Aufnahme einer Konzentratflüssigkeit, die zur Aufnahme zu entfernender Störstoffe aus dem Metallabscheidebad dient, sowie Anoden und Kathoden aufweist. Die Vorrichtung umfasst ferner zusätzlich Hauptkationenaustauscher zur Entfernung von Metallionen aus der Konzentratflüssigkeit, die mit den Konzentraträumen so verbunden sind, dass die Konzentratflüssigkeit durch die Hauptkationenaustauscher hindurch geleitet und zu den Konzentraträumen wieder zurückgeleitet werden kann. Zur elektrodialytischen Behandlung können das Metallabscheidebad durch die Diluaträume in den Elektrodialyseeinrichtungen und die Konzentratflüssigkeit durch die Konzentraträume in den Elektrodialyseeinrichtungen hindurch geleitet werden.

Zusätzlich zu den Elektrodialyseeinrichtungen wird somit in erfindungsgemäßer Weise ein Ionenaustauschersystem (Hauptkationenaustauscher) so an die Regeneriereinrichtung gekoppelt, dass Konzentratflüssigkeit durch den Hauptkationenaustauscher fließen kann. Die Konzentratflüssigkeit wird einer oder mehreren Hauptsäulen (Hauptkationenaustauschern) zugeführt, die das Ionenaustauscherharz enthalten. Das Ionenaustauscherharz ist ein Kationenaustauscherharz. Derartige Harze sind kommerziell erhältlich, beispielsweise von Bayer (Lewatit[®]-Typen). Das Kationenaustauscherharz bindet die Metallionen, beispielsweise Nickel- oder Kupferionen, und tauscht diese gegen H_3O^+ - oder Natriumionen aus. Die Konzentratflüssigkeit wird nach Durchlaufen des Hauptkationenaustauschers wieder zu den Konzentraträumen der Elektrodialyseeinrichtung zurückgeleitet.

Mit der Erfindung wird erreicht, dass ein Verlust an Metallionen vom Wertstoffkreislauf (Diluat) in den Abfallkreislauf (Konzentrat) nicht zu den beschriebenen

Nachteilen führt. Durch die Abtrennung der Metallionen aus dem Konzentrat werden nachfolgende Vorteile erreicht:

5 1. Durch Abtrennung der Metallionen aus dem Konzentrat mittels Kationenaustausch findet eine Aufkonzentrierung der Metallionen, beispielsweise Nickelionen, im Hauptkationenaustauscher statt. Dadurch ist eine Wiederaufbereitung der in das Konzentrat überführten Metallionen möglich, die somit in den Wertstoffkreislauf wieder zurückgeführt werden können. Dadurch werden Wertstoffverluste minimiert.

10 2. Weiterhin können durch die Abtrennung der Metallionen aus dem Konzentrat auch die Kosten der Abwasserbehandlung gesenkt werden, da die Behandlung mit dem Hauptkationenaustauscher wesentlich weniger aufwendig ist als eine herkömmliche Abwasserbehandlung, bei der zusätzlich erhebliche Mengen von Chemikalien eingesetzt werden müssen, um die Metallionen aus dem Bad auszufällen. In vielen Fällen ist es überhaupt nicht möglich, die Metallionen aus der Konzentratlösung zu entfernen, da diese gegebenenfalls erhebliche Mengen an Komplexbildnern enthalten. Indem die Metallionen aus dem Konzentrat abgetrennt werden, werden Umweltbelastungen minimiert.

15 20 3. Durch die Abtrennung der Metallionen aus dem Konzentrat wird ferner vermieden, dass Metall in der Regenerationsvorrichtung ausplattiert. Dadurch wird eine erhebliche Erhöhung der Anlagenverfügbarkeit erreicht, da andernfalls unvermeidliche Reinigungszyklen (Metallstrippen) entfallen. Außerdem wird die Anlage geschont.

25 30 Zwar wurde auch untersucht, ob das Konzentrat mit Stabilisatoren angereichert werden kann, um ein Ausplattieren in den Elektrodialyseeinrichtungen zumindest zu verzögern. Derartige Stabilisatoren werden stromlosen Metallabscheidebädern üblicherweise zugegeben, um unerwünschte Metallausfällungen im Badbehälter und an dessen Einbauten zu vermeiden. Für Nickelbäder werden beispielsweise Bleiverbindungen in geringer Konzentration verwendet.

Die Stabilisierung hat sich aber deshalb als nachteilig herausgestellt, weil ein Teil dieser Stoffe in das Diluat gelangen und dort die Qualität und Abscheideleistung des Bades negativ beeinflussen kann. Dies gilt insbesondere für niedrigstabilisierte Bäder, aus denen Nickelschichten mit hohem Phosphorgehalt abgeschieden werden können. Außerdem ist die Verwendung dieser Stabilisatoren auch deshalb nachteilig, weil sie die Abwasserbehandlung erschweren.

Durch die Erfindung gelingt es, auch Bäder mit geringem Durchsatz, wie sie in der Praxis üblich sind, wirtschaftlich mittels Elektrodialyse zu regenerieren. Damit ist es auch in diesen Fällen möglich, die Qualität der Schichten auf einem konstanten und frei wählbaren Niveau zu halten.

Das Verfahren kann vorzugsweise kontinuierlich betrieben werden, d.h. die Regeneration wird ohne Unterbrechung für Wartungsarbeiten über einen sehr langen Zeitraum, beispielsweise eine oder mehrere Monate betrieben.

Die Konzentratflüssigkeit in der Elektrodialyseeinrichtung wird in erfindungsgemäßer Weise durch den Ionenaustauscher geleitet, um die Metallionen, die in die Konzentratflüssigkeit gelangt sind, zu entfernen. Durch die Größe des Volumenstroms V_{ix} der Konzentratflüssigkeit durch den Hauptkationenaustauscher kann die sich im Konzentratkreislauf einstellende Metallkonzentration gesteuert werden. Um die Konzentration der Metallionen in der Konzentratflüssigkeit auf nahe Null abzusenken, ist theoretisch ein unendlich großer Volumenstrom V_{ix} erforderlich, da ständig Metallionen aus der Diluatflüssigkeit in die Konzentratflüssigkeit überführt werden. Die Konzentration der Metallionen wird daher so eingestellt, dass sicher ausgeschlossen werden kann, dass Metall in der Elektrodialyseeinrichtung nicht mehr ausplattiert. Die Konzentration von Nickelionen liegt im Bereich von weniger als 800 mg/l, wobei die obere Grenze der noch tolerablen Nickelkonzentration von der Temperatur der Konzentratflüssigkeit in der Elektrodialyseeinrichtung, dem pH-Wert, der Konzentration der Reduktionsmittel (Hypophosphit) und von anderen Parametern abhängt und experimentell separat bestimmt werden kann.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist die erfindungsgemäße Vorrichtung Vorlagebehälter auf, die mit den Konzentraträumen und den Hauptkationenaustauschern so verbunden sind, dass die Konzentratflüssigkeit in einem ersten Kreislauf zwischen den Konzentraträumen und den Vorlagebehältern und in einem zweiten Kreislauf zwischen den Vorlagebehältern und den Hauptkationenaustauschern zirkulieren kann.

Durch diese Anordnung wird erreicht, dass zwei Flüssigkeitskreisläufe gebildet werden, die unabhängig voneinander gesteuert werden können. Zum einen können die Volumenströme, die zwischen Elektrodialyseeinrichtung und Vorlagebehälter einerseits und zwischen Vorlagebehälter und Hauptkationenaustauscher andererseits, letzterer mit V_{ix} bezeichnet, unabhängig voneinander eingestellt werden. Beispielsweise kann V_{ix} wesentlich kleiner eingestellt werden als der Volumenstrom zwischen Elektrodialyseeinrichtung und Vorlagebehälter. Durch Einstellung des Verhältnisses dieser Volumenströme kann die Konzentration der Metallionen in der Konzentratflüssigkeit auf einfache Weise direkt beeinflusst werden. Falls erforderlich, können zum anderen auch die Temperaturen der Volumenströme unterschiedlich eingestellt werden.

Als vorteilhaft hat sich eine erfindungsgemäße Vorrichtung herausgestellt, die folgende Merkmale aufweist:

- a. eine erste Elektrodialyseeinrichtung, die alternierend erste Konzentraträume und erste Diluaträume sowie Kathoden und Anoden aufweist, wobei diese Diluaträume jeweils von einem kathodenseitig benachbarten Konzentratraum durch eine monoselektive Kationenaustauschermembran und von einem anodenseitig benachbarten Konzentratraum durch eine Anionenaustauschermembran getrennt sind,
- b. eine zweite Elektrodialyseeinrichtung, die alternierend zweite Diluaträume und zweite Konzentraträume sowie Kathoden und Anoden aufweist, wobei diese Konzentraträume jeweils von einem kathodenseitig

benachbarten Diluatraum durch eine Anionenaustauschermembran und von einem anodenseitig benachbarten Diluatraum durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran getrennt sind.

5 Das Metallabscheidebad wird gleichzeitig durch alle hydraulisch parallel geschalteten ersten und zweiten Diluaträume in beiden Elektrodialyseeinrichtungen hindurch geleitet. Gleichmaßen wird die Konzentratflüssigkeit gleichzeitig durch alle hydraulisch parallel geschalteten ersten und zweiten Konzentraträume in beiden Elektrodialyseeinrichtungen hindurch geleitet.

10

Die Konzentraträume und die Diluaträume sind in den beiden Elektrodialyseeinrichtungen jeweils abwechselnd zueinander angeordnet.

Ferner sind in dieser Vorrichtung

15

c. Stromversorgungen für die Kathoden und die Anoden der ersten und der zweiten Elektrodialyseeinrichtung vorgesehen.

In einer einfachsten Ausführungsform weist die Elektrodialyseeinrichtung folgende Ausstattungsmerkmale auf:

20

a. eine erste Elektrodialyseeinrichtung, enthaltend zwei erste Konzentraträume und einen dazwischen angeordneten ersten Diluatraum als Elektrolyträume, wobei der Diluatraum kathodenseitig von dem einen Konzentratraum durch eine monoselektive Kationenaustauschermembran und anodenseitig von dem anderen Konzentratraum durch eine Anionenaustauschermembran getrennt ist,

25

b. eine zweite Elektrodialyseeinrichtung, enthaltend zwei zweite Diluaträume und einen dazwischen angeordneten zweiten Konzentratraum als Elektrolyträume, wobei der Konzentratraum kathodenseitig von dem einen Diluatraum durch eine Anionenaustauschermembran und anoden-

30

seitig von dem anderen Diluatraum durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran getrennt ist, ferner

c. in jeder Elektrodialyseeinrichtung mindestens eine Kathode und mindestens eine Anode und

d. eine Stromversorgung für die Kathoden und die Anoden.

Anstelle von lediglich jeweils drei Elektrolyträumen (Diluat-, Konzentrträumen) können vorzugsweise mehr als drei Elektrolyträume in jeder Elektrodialyseeinrichtung vorgesehen sein, wobei die jeweiligen Diluat- und Konzentrträume abwechselnd zueinander angeordnet sind und voneinander durch Ionenaustauschermembranen nach Maßgabe vorgenannter Vorschrift voneinander getrennt sind. Dadurch wird bei vorgegebenen Abmessungen der Ionenaustauschermembranen eine ausreichend große Austauschfläche für das verbrauchte Metallabscheidebad in den Membranen zur Verfügung gestellt. Je größer diese Austauschfläche ist, desto schneller und wirksamer kann auch die Regenerierung des Bades fortschreiten. Daher wird in einer optimalen Konfiguration für die Regenerieranordnung eine Vielzahl von Diluat- und Konzentrträumen in der ersten und eine Vielzahl von Diluat- und Konzentrträumen in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung in jeweils alternierenden Abfolgen zueinander angeordnet. Auf diese Weise werden zwei Stapel von Elektrolytzellen geschaffen, durch die die Diluatflüssigkeit durch die Diluaträume und die Konzentratflüssigkeit durch die Konzentrträume hindurch geleitet werden. Grundsätzlich müssen die beiden Elektrodialysestapel nicht gleich viele Elektrolyträume aufweisen. Beispielsweise kann es vorteilhaft sein, eine größere Anzahl von Diluat- und Konzentrträumen in der ersten Elektrodialyseeinrichtung vorzusehen als in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung.

Durch die spezielle Anordnung der Ionenaustauschermembranen ergibt sich, dass die ersten Konzentrträume in der ersten Elektrodialyseeinrichtung kathodenseitig von Anionenaustauschermembranen und anodenseitig von monoselektiven Kationenaustauschermembranen begrenzt sind. An den Stirnseiten des Elektrodialysestapels sind die Anode und die Kathode angeordnet. Die mit

der Kathode und der Anode in Kontakt stehenden Elektrolyträume werden, abweichend von der vorgegebenen Folge von Membranen, die die jeweiligen Räume voneinander abgrenzen, von den an diese angrenzenden Elektrolyträumen durch Kationenaustauschermembranen getrennt. In diesen äußeren Elektrolyträumen befindet sich eine im Kreislauf durch beide Räume geförderte elektrochemisch inerte Leitsalzlösung, beispielsweise eine Natriumsulfatlösung. Damit wird gewährleistet, dass keine unerwünschten Elektrodenreaktionen in diesen Räumen stattfinden, die zu einer Zerstörung der Elektroden oder zur Bildung weiterer unerwünschter Reaktionsprodukte an den Elektroden führen würde.

In gleicher Weise sind die zweiten Konzentraträume in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung kathodenseitig von Anionenaustauschermembranen und anodenseitig von monoselektiven Anionenaustauschermembranen begrenzt. Auch in diesem Falle sind an den Stirnseiten dieses zweiten Elektrodialysestapels eine Anode und eine Kathode angeordnet. Die mit der Kathode und der Anode in Kontakt stehenden Elektrolyträume werden, abweichend von der vorgegebenen Folge von Membranen, die die Diluat- und Konzentraträume voneinander abgrenzen, von den an sie angrenzenden Elektrolyträumen durch Kationenaustauschermembranen getrennt. Auch in diesem zweiten Falle befinden sich entsprechende inerte Lösungen im Kathoden- und im Anodenraum, so dass keine unerwünschten Elektrodenreaktionen stattfinden können.

Das Flächenverhältnis der normalen Anionenaustauschermembranen zu den monoselektiven Anionenaustauschermembranen in beiden Elektrodialysestapeln und der pH-Wert der durch die Konzentraträume hindurch geleiteten Lösung (vorzugsweise etwa 8,5) bestimmen den Grad des Verlustes an anionischen Wertstoffen, also von Hypophosphit- und Carbonsäureanionen.

Die erste Elektrodialyseeinrichtung und die zweite Elektrodialyseeinrichtung können in einem gemeinsamen Elektrodialysestapel zusammengefasst und so angeordnet sein, dass lediglich an einer Stirnseite des gemeinsamen Elektro-

dialysestapels eine Kathode und an der anderen eine Anode angeordnet ist. Hierzu sind die jeweiligen Stapel elektrisch nicht gegeneinander isoliert. Vielmehr wird hierzu an den Grenzflächen zwischen den beiden Stapeln zur Abgrenzung des endständigen kathodenseitigen Konzentratraumes der ersten Elektrolyseeinrichtung von dem endständigen anodenseitigen Diluatraum der zweiten Elektrolyseeinrichtung eine Anionenaustauschermembran vorgesehen. In diesem Falle entfallen der an den endständigen Elektrolyträumen vorgesehene entsprechende Kathodenraum und der entsprechende Anodenraum sowie die zugehörigen Elektroden. An den Stirnseiten des Stapels sind in diesem Falle also lediglich ein Kathodenraum und ein Anodenraum sowie eine Kathode und eine Anode vorgesehen.

Weiterhin können die erste Elektrolyseeinrichtung und die zweite Elektrolyseeinrichtung in einer weiteren Ausführungsform in einem gemeinsamen Elektrolysestapel so zusammengefasst werden, dass die zur Kathode hin ausgerichteten Elektrolyträume der einen Elektrolyseeinrichtung zum jeweils anderen Elektrolysezellstapel hin ausgerichtet sind. Zwischen den beiden Elektrolyseeinrichtungen ist eine gemeinsame Kathode und an den beiden Stirnseiten des gemeinsamen Elektrolysestapels jeweils eine Anode angeordnet. Diese Zusammenfassung hat den Vorteil, dass nur ein Stapel hergestellt werden muss. In diesem Falle sind zwei Stromversorgungen vorgesehen, nämlich eine Stromversorgung für die Kathode und die eine Anode und eine weitere Stromversorgung für die Kathode und die andere Anode. Selbstverständlich können die Stromkreise beider Elektrolyseeinrichtungen auch parallel geschaltet werden, so dass wiederum eine Stromversorgung ausreicht.

In einer dazu alternativen Ausführungsform wird die umgekehrte Reihenfolge der einzelnen Elektrolyträume gewählt. In diesem Fall sind die zur Anode hin ausgerichteten Elektrolyträume der einen Elektrolyseeinrichtung zum jeweils anderen Elektrolysezellstapel hin ausgerichtet. Zwischen den beiden Elektrolyseeinrichtungen ist eine gemeinsame Anode und an den beiden Stirn-

seiten des gemeinsamen Elektrodialysestapels jeweils eine Kathode angeordnet.

Die verbrauchte Badlösung, die neben den Wertstoffen des Bades, also Hypophosphit-, Carbonsäure- und Nickelionen, außerdem störende Begleitstoffe, nämlich beispielsweise Orthophosphit-, Sulfat- und Natriumionen, enthält, wird gleichzeitig in alle hydraulisch parallel zueinander geschalteten Diluaträume beider Elektrodialyseeinrichtungen geleitet. Durch Überführung werden in der ersten Elektrodialyseeinrichtung alle Anionen vom Diluatraum in die dazu anodenseitig angeordneten und die Natriumionen in die dazu kathodenseitig angeordneten Konzentraträume überführt, während Nickelionen im Diluatraum verbleiben. In der zweiten Elektrodialyseeinrichtung werden lediglich die einwertigen Anionen, nämlich Hypophosphit- und Carbonsäureionen, von den Konzentraträumen in die anodenseitigen Diluaträume überführt, während in diesem Falle die im Konzentratraum enthaltenen Kationen sowie die zweiwertigen Anionen, nämlich Orthophosphit- und Sulfationen, in diesem Raum verbleiben.

Indem in der ersten Elektrodialyseeinrichtung im Diluatraum kathodenseitig eine monoselektive Kationenaustauschermembran eingesetzt wird, werden Natriumionen praktisch selektiv aus dem Diluatraum in den Konzentratraum überführt. Abgesehen von geringen Verlusten können Nickelionen durch die spezielle Anordnung der Membranen aus dem Diluatraum nicht in den Konzentratraum übertreten. Indem ferner in beiden Elektrodialyseeinrichtungen im Diluatraum anodenseitig eine Anionenaustauschermembran eingesetzt wird, wird zwar Hypophosphit, aber auch Orthophosphit und Sulfat aus dem Diluatraum in den Konzentratraum überführt. Der Verlust an Hypophosphit- und Carbonsäureionen aus dem Diluatraum wird selektiv wieder kompensiert, indem in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung im Konzentratraum anodenseitig eine monoselektive Anionenaustauschermembran angeordnet ist, so dass diese Ionen aus dem Konzentratraum in den Diluatraum selektiv überführt werden.

In der Bilanz werden also bei kontinuierlichem Durchlauf der Lösung durch beide Elektrodialyseeinrichtungen überwiegend die Natrium-, Orthophosphit- und Sulfationen aus der verbrauchten Lösung entfernt, während die Wertstoffe in der Lösung erhalten bleiben. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der Vorrichtung wird folglich der optimale Wirkungsgrad der Abtrennung störender Badbestandteile und damit die Lösung des der Erfindung zugrundeliegenden Problems erreicht.

Indem beide Elektrodialyseeinrichtungen hydraulisch parallel zueinander betrieben werden und nicht in einem sequentiellen Verfahren, muß Elektroneutralität bezüglich der Ionenüberführung lediglich innerhalb der gesamten Einrichtung gewährleistet sein. Das bedeutet, dass nur hinsichtlich der gesamten Einrichtung die Menge von anionischen Stoffen, die in anodischer Richtung die Membranen passieren, gleich der Menge an kationischen Stoffen sein muss, die in kathodischer Richtung die Membranen passieren. Das Metallabscheidebad durchläuft kontinuierlich immer wieder beide Elektrodialyseeinrichtungen, so dass im kontinuierlichen Betrieb ein Gleichgewichtszustand aufrecht erhalten wird, in dem die Störstoffe weitgehend abgetrennt werden.

Die Konzentraträume werden von der Konzentratflüssigkeit durchströmt. Diese Konzentratflüssigkeit enthält die im wesentlichen durch Anreicherung aus dem verbrauchten Metallabscheidebad entfernten Störstoffe sowie mittransportiertes Wasser. Damit die Konzentration dieser Störstoffe nicht über einen kritischen Wert hinaus ansteigt, wird die Konzentratflüssigkeit fortwährend oder zumindest von Zeit zu Zeit (intermittierend) verdünnt. Außerdem kann dieser Flüssigkeit Natriumhydroxid zugefügt werden. Dieser Zusatz ermöglicht eine wirksame Trennung der Orthophosphit- von den Hypophosphitionen, indem ein optimaler pH-Wert der Konzentratflüssigkeit bei etwa 8,5 eingestellt wird (Bildung von HPO_3^{2-} aus H_2PO_2^-).

Zu Beginn des Betriebes der Vorrichtung sind die Hauptkationenaustauscher je nach Kationenaustauschertyp mit H_3O^+ - oder Natriumionen beladen. Während

des Betriebes werden die Hauptkationenaustauscher nach und nach mit Metallionen beladen. Ist eine bestimmte Beladung der Hauptkationenaustauscher erreicht, die je nach Typ unterschiedlich groß sein kann, nehmen die Hauptkationenaustauscher keine weiteren Metallionen mehr auf, so dass diese aus der Konzentratflüssigkeit nicht mehr entfernt werden können. Daher muss der Betrieb gegebenenfalls unterbrochen werden, um die Hauptkationenaustauscher wieder zu regenerieren.

Zur Regenerierung der Hauptkationenaustauscher sind weiterhin erste Regenerierflüssigkeitsbehälter zur Aufnahme von Regenerierflüssigkeit für die Regeneration der Hauptkationenaustauscher vorgesehen, die mit den Hauptkationenaustauschern verbunden sind. Als Regenerierflüssigkeit wird vorzugsweise eine Säure, insbesondere Schwefelsäure, verwendet. Durch Verwendung einer Säure werden die mit Metallionen beladenen Hauptkationenaustauscher wieder mit H_3O^+ -Ionen beladen, wobei die Metallionen freigesetzt werden und in die Regenerierflüssigkeit übergehen.

Weiterhin sind Zwischenspeicherbehälter für die Konzentratflüssigkeit vorgesehen, die mit den Vorlagebehältern und den Hauptkationenaustauschern verbunden sind. Ferner sind Sicherheitskationenaustauscher vorgesehen, die zur Nachbehandlung der in den Hauptkationenaustauschern behandelten Konzentratflüssigkeit mit den Hauptkationenaustauschern verbunden sind. Schließlich sind zweite Regenerierflüssigkeitsbehälter zur Aufnahme von Regenerierflüssigkeit für die Regeneration der Sicherheitskationenaustauscher vorgesehen.

Zur näheren Erläuterung der Erfindung dienen die nachfolgend bezeichneten Figuren:

Es zeigen im einzelnen:

Fig. 1: eine schematische Gesamtdarstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtung;

Fig. 2: eine schematische Darstellung der Teilprozesse in einer bevorzugten Elektrodialyseeinrichtung.

In **Fig. 1** ist ein Metallabscheidebadbehälter **M** dargestellt, der beispielsweise ein stromloses Nickelbad enthält, das Hypophosphitionen als Reduktionsmittel enthält. Spülwasser kann aus einer Spüle **S** in den Metallabscheidebadbehälter **M** überführt werden, um Verdunstungsverluste auszugleichen.

Das Metallabscheidebad wird zwischen dem Behälter **M** und einem Diluatbehälter **V_D** im Kreislauf geführt. Der Volumenstrom beträgt beispielsweise 100 l/h. Weiterhin wird das Bad zwischen dem Diluatbehälter **V_D** und einer Elektrodialyseeinrichtung **E** im Kreislauf geführt. Dieser Volumenstrom beträgt beispielsweise 8 m³/h. Durch Trennung der Volumenströme vom Badbehälter **M** zum Diluatbehälter **V_D** und vom Diluatbehälter **V_D** zur Elektrodialyseeinrichtung **E** kann das meistens sehr warme Metallabscheidebad (beispielsweise $T = 90^{\circ}\text{C}$) bereits mit geringer Kühlleistung elektrodialysiert werden. Dies wird dadurch erreicht, dass der Volumenstrom zwischen Diluatbehälter **V_D** und Elektrodialyseeinrichtung **E** wesentlich kleiner ist als der zwischen Badbehälter **M** und Diluatbehälter **V_D**.

In der Elektrodialyseeinrichtung **E** sind schematisch dargestellte Diluaträume und Konzentraträume vorgesehen. Dies ist in **Fig. 1** durch die senkrechte Unterteilung der schematisch dargestellten Elektrodialyseeinrichtung **E** angedeutet, die veranschaulichen soll, daß die Elektrodialyseeinrichtung **E** einen Stapel mehrerer alternierend angeordneter Diluat- und Konzentraträume enthält. Weiterhin ist eine Anode an der einen Seite und eine Kathode an der anderen Seite des Stapels angeordnet. Eine bevorzugte Ausführungsform einer Elektrodialyseeinrichtung ist in **Fig. 2** dargestellt (Beschreibung weiter unten).

Das Bad durchströmt alle Diluaträume gleichzeitig, da die Diluaträume hydraulisch parallel zueinander geschaltet sind. Gleichzeitig werden alle Konzentraträume in der Elektrodialyseeinrichtung **E**, die ebenfalls hydraulisch parallel zu-

einander geschaltet sind, gleichzeitig von einer Konzentratflüssigkeit durchströmt, die vorzugsweise schwach alkalisch ist und die während des Betriebes die Stoffe enthält, die aus der Diluatflüssigkeit aufgenommen werden (beispielsweise Orthophosphit-, Sulfat-, Natriumionen). Die Konzentratflüssigkeit enthält auch geringe Mengen an Nickelionen, die durch Überführung aus dem Metallabscheidebad stammen.

In der Elektrodialyseeinrichtung E werden insbesondere Orthophosphit-, Sulfat- und Natriumionen aus dem Metallabscheidebad entfernt und gelangen in die Konzentratflüssigkeit. In geringem Umfange treten auch Nickel- und Hypophosphitionen in die Konzentratflüssigkeit über.

Die Konzentratflüssigkeit zirkuliert zwischen der Elektrodialyseeinrichtung E und einem Vorlagebehälter V_K .

Die in den Vorlagebehälter V_K fließende Konzentratflüssigkeit gelangt in einem weiteren Flüssigkeitskreislauf in den Hauptkationenaustauscher I_x , der vorzugsweise rohrförmig (säulenförmig) ausgebildet ist.

Die Hauptkationenaustauschersäule I_x ist mit einem Kationenaustauschermaterial befüllt. Der Hauptkationenaustauscher I_x wird durch die hindurchfließende Konzentratflüssigkeit mit Nickelionen beladen. Gleichzeitig werden H_3O^+ -Ionen vom Hauptkationenaustauscher I_x an die Konzentratflüssigkeit abgegeben. Da der pH-Wert der Konzentratflüssigkeit dadurch fortwährend sinkt, kann dieser eine Base, beispielsweise NaOH, zugegeben werden.

Weiterhin sind folgende Vorrichtungen vorgesehen.

Die Konzentratflüssigkeit kann in einem separaten Zwischenspeicherbehälter V_{ZK} zwischengespeichert werden. Der Zwischenspeicherbehälter V_{ZK} ist hierzu mit dem Vorlagebehälter V_K und dem Hauptkationenaustauscher I_x verbunden. Die Konzentratflüssigkeit kann vom Vorlagebehälter V_K in den Zwischenspei-

cherbehälter V_{ZK} und von dort in den Hauptkationenaustauscher I_x geleitet werden.

5 Der Hauptkationenaustauscher I_x ist weiterhin mit einem ersten Regenerierflüssigkeitsbehälter V_{RS1} verbunden. Der Regenerierflüssigkeitsbehälter V_{RS1} dient zur Aufnahme von Regenerierflüssigkeit. Gegebenenfalls kann die Regenerierflüssigkeit auch direkt in das Metallabscheidebad geleitet werden, beispielsweise wenn der pH-Wert des Bades eingestellt werden muss.

10 Der Hauptkationenaustauscher I_x ist ferner mit einem Sicherheitskationenaustauscher I_s verbunden. Im Sicherheitskationenaustauscher I_s ist ebenso wie im Hauptkationenaustauscher I_x Kationenaustauschermaterial enthalten.

15 Der Sicherheitskationenaustauscher I_s ist mit einem zweiten Regenerierflüssigkeitsbehälter V_{RS2} verbunden. Auch der zweite Regenerierflüssigkeitsbehälter V_{RS2} dient zur Aufnahme von Regenerierflüssigkeit.

20 Waschwasser kann sowohl in den Hauptkationenaustauscher I_x als auch in den Sicherheitskationenaustauscher I_s geleitet werden. Dieses Waschwasser kann dann in das Metallabscheidebad überführt werden.

25 Durch Entfernung der Nickelionen aus der Konzentratflüssigkeit bei der Durchströmung durch den Hauptkationenaustauscher I_x wird der Ionenaustauscher mit Nickelionen beladen. Sobald die Kapazität des Ionenaustauschers erschöpft ist, muss dieser regeneriert werden. Hierzu kann wie folgt vorgegangen werden:

30 Regenerierschritt 1 (Konzentratflüssigkeit verdrängen): In einem ersten Regenerierschritt wird die im Hauptkationenaustauscher I_x enthaltene Konzentratflüssigkeit von der Regenerierflüssigkeit verdrängt, die im ersten Regenerierflüssigkeitsbehälter V_{RS1} gespeichert ist. Die Konzentratflüssigkeit wird dabei in den Vorlagebehälter V_K zurückgeführt. Hierzu wird die Regenerierflüssigkeit

vom ersten Regenerierflüssigkeitsbehälter V_{RS1} in den Hauptkationenaustauscher I_x überführt. Durch diese Verfahrensweise wird erreicht, dass möglichst wenig Konzentrat in die Regenerierflüssigkeit eingetragen wird. Dieser Verfahrensschritt kann automatisiert ablaufen, indem die Volumenströme vom ersten

5 Regenerierflüssigkeitsbehälter V_{RS1} zum Hauptkationenaustauscher I_x und von dort in den Vorlagebehälter V_K durch automatisierte Ventilumschaltung über eine eingestellte Zeit oder beispielsweise durch pH-Wert-Messung am Ausgang des Hauptkationenaustauschers I_x zum Vorlagebehälter V_K gesteuert wird. Im

10 letzteren Falle wird über pH-Sensoren ermittelt, ob der pH-Wert der aus dem Hauptkationenaustauscher I_x in den Vorlagebehälter V_K austretenden Konzentratflüssigkeit dadurch unter einen vorgegebenen unteren pH-Sollwert abgesenkt wird, dass die Regenerierflüssigkeit durch den Hauptkationenaustauscher I_x "durchbricht", wenn die Konzentratflüssigkeit im Hauptkationenaustauscher I_x durch die Regenerierflüssigkeit vollständig verdrängt ist.

15 Regenerierschritt 2 (Regenerieren): Die im Ionenaustauscherharz des Hauptkationenaustauschers I_x gebundenen Metallionen werden in die Regenerierflüssigkeit aufgenommen. An die Bindungsstellen des Ionenaustauschermaterials für die Metallionen treten wieder H_3O^+ -Ionen, die anstelle der Metallionen vom

20 Kationenaustauscherharz gebunden werden. Zur Regeneration kann die Regenerierflüssigkeit einmal oder mehrfach durch die Hauptsäule I_x hindurch geleitet werden. Während die Regenerierflüssigkeit mit dem Kationenaustauschermaterial in der Hauptsäule I_x in Kontakt steht, ist der Kreislauf für die Konzentratflüssigkeit zwischen dem Vorlagebehälter V_K und dem Hauptkationenaustauscher I_x unterbrochen. Um eine möglichst schnelle Regenerierung des Haupt-

25 kationenaustauschers I_x zu erreichen, kann das Kationenaustauscherharz erwärmt werden.

30 Regenerierschritt 3 (Regenerierflüssigkeit verdrängen): Nach Abschluss der Regeneration wird die Regenerierflüssigkeit durch Konzentratflüssigkeit aus dem Vorlagebehälter V_K wieder verdrängt, wobei die Regenerierflüssigkeit in den ersten Regenerierflüssigkeitsbehälter V_{RS1} wieder zurückgeleitet wird. Die-

se Verfahrensweise hat den Vorteil, dass der pH-Wert der Konzentratflüssigkeit nicht durch Eintrag von Regenerierflüssigkeit unnötig abgesenkt wird. Auch dieser Verfahrensschritt kann wie die anderen Verfahrensschritte automatisiert ablaufen, indem der Volumenstrom der Konzentratflüssigkeit vom Vorlagebehälter V_K zum Hauptkationenaustauscher I_x (V_{ix}) und von dort in den ersten Regenerierflüssigkeitsbehälter V_{RS1} durch automatisierte Ventilumschaltung über eine eingestellte Zeit oder beispielsweise auch durch pH-Wert-Messung am Übergang vom Hauptkationenaustauscher I_x zum ersten Regenerierflüssigkeitsbehälter V_{RS1} gesteuert wird. Im letzteren Falle kann auch über pH-Sensoren ermittelt werden, ob der pH-Wert der aus dem Hauptkationenaustauscher I_x austretenden Regenerierflüssigkeit dadurch über einen vorgegebenen oberen pH-Sollwert angehoben wird, dass die Konzentratflüssigkeit durch den Hauptkationenaustauscher I_x "durchbricht", wenn die Regenerierflüssigkeit im Hauptkationenaustauscher I_x durch die Konzentratflüssigkeit vollständig verdrängt ist.

Um eine kontinuierliche Verfahrensweise zu erreichen, können mehrere Hauptkationenaustauscher I_x vorgesehen sein, die zeitversetzt von Konzentratflüssigkeit durchströmt werden. Die jeweils nicht von Konzentratflüssigkeit durchströmten Hauptkationenaustauscher I_x werden dann zu deren Regenerierung von Regenerierflüssigkeit durchströmt, wobei vorzugsweise die vorgenannten Verfahrensschritte 1, 2 und 3 durchlaufen werden. Somit können beispielsweise zwei Hauptkationenaustauscher I_x vorgesehen sein, von denen der eine zur Entfernung von Metallionen aus der Konzentratflüssigkeit fortwährend von der Konzentratflüssigkeit durchströmt und der andere währenddessen regeneriert wird. Nach Abschluss der Regenerierung kann Konzentratflüssigkeit die Regenerierflüssigkeit in diesem zweiten Hauptkationenaustauscher I_x gemäß Verfahrensschritt 3 verdrängen und dabei in die ersten Regenerierflüssigkeitsbehälter V_{RS1} überführen. Gleichzeitig kann Regenerierflüssigkeit die Konzentratflüssigkeit im ersten Hauptkationenaustauscher I_x gemäß Verfahrensschritt 1 verdrängen, so dass dieser anschließend regeneriert werden kann.

Zur weiteren Optimierung des Verfahrens kann die Metallionenkonzentration in der Konzentratflüssigkeit weiter abgesenkt werden, so dass es ohne weitere Abwasserbehandlung direkt in Abwassersammelsysteme eingeleitet werden kann. Die hierfür erforderliche maximale Konzentration der Metallionen muss im
5 allgemeinen unterhalb von 1 ppm liegen. Hierzu dienen nachfolgende weitere fakultative Verfahrensschritte:

Verfahrensschritt 4 (Waschen): Durch fortwährende Überführung von Wasser und Ionen aus den Diluaträumen in die Konzentraträume der Elektrodialyse-
10 einrichtung **E** sowie durch Dosierung von NaOH-Lösung in die Konzentratflüssigkeit steigt deren Volumen stetig an. Anfallende Konzentratflüssigkeit aus der Elektrodialyseeinrichtung **E** wird daher zumindest im Umfange dieser Volumenzunahme in einem Zwischenspeicherbehälter **V_{zk}** gesammelt, während der
15 Hauptkationenaustauscher **I_x** beladen (Verfahrensschritt 6) und wieder regeneriert wird (Verfahrensschritte 1, 2 und 3). Dieser Zwischenspeicherbehälter **V_{zk}** ist mit dem Vorlagebehälter **V_k** und dem Hauptkationenaustauscher **I_x** verbunden.

Um die im Zwischenspeicherbehälter **V_{zk}** enthaltene Konzentratflüssigkeit so zu
20 behandeln, dass sie in Abwassersammelsysteme unmittelbar eingeleitet werden kann, muss eine Metallkonzentration von unter 1 ppm erreicht werden. Würde die im Zwischenspeicherbehälter **V_{zk}** gespeicherte Konzentratflüssigkeit unmittelbar im Anschluss an Verfahrensschritt 3 im Hauptkationenaustauscher
25 **I_x** behandelt, so könnte die erforderliche niedrige Metallkonzentration von unter 1 ppm nicht sicher erreicht werden, da der Hauptkationenaustauscher **I_x** durch die Konzentratflüssigkeit aus dem Vorlagebehälter **V_k** noch verunreinigt ist. Um die niedrige Metallionenkonzentration zu erreichen, wird die im Hauptkationenaustauscher **I_x** vorhandene Konzentratflüssigkeit nach dem Regenerieren des
30 Hauptkationenaustauschers **I_x** (Verfahrensschritt 2) und Verdrängen der Regenerierflüssigkeit aus dem Hauptkationenaustauscher **I_x** durch die Konzentratflüssigkeit (Verfahrensschritt 3) durch Waschwasser verdrängt und in den Vorlagebehälter **V_k** überführt.

Das beim Waschen anfallende Spülwasser kann dem stromlosen Metallabscheidebad zur Volumenergänzung zugegeben oder zusammen mit den Spülwässern im Betrieb weiterbehandelt werden.

5

Verfahrensschritt 5 (Endbehandlung der Konzentratflüssigkeit): Die im Zwischenspeicherbehälter V_{zk} gespeicherte Konzentratflüssigkeit wird nach Verfahrensschritt 4 über den Hauptkationenaustauscher I_x geführt. Dabei werden Metallionen aus der Konzentratflüssigkeit gegen H_3O^+ -Ionen ausgetauscht.

10

Weiterhin sind Sicherheitskationenaustauscher I_s vorgesehen, die zur Nachbehandlung der im Hauptkationenaustauscher I_x behandelten Konzentratflüssigkeit mit dem Hauptkationenaustauscher I_x verbunden sind. Nach Passieren des Sicherheitskationenaustauschers I_s kann die Konzentratflüssigkeit, die nun Metallionen in einer Konzentration von weniger als 1 ppm enthält, direkt in Abwassersammelsysteme eingeleitet werden.

15

Verfahrensschritt 6 (Beladen): Nachdem der Hauptkationenaustauscher I_x wieder regeneriert worden ist, kann dieser wieder mit dem Vorlagebehälter V_k verschaltet werden. Dieser Verfahrensschritt kann entweder nach Verfahrensschritt 3 - wenn die fakultativen Verfahrensschritte 4 und 5 nicht durchgeführt werden - oder nach Verfahrensschritt 5 durchgeführt werden. Indem Konzentratflüssigkeit aus dem Vorlagebehälter V_k wieder durch den Hauptkationenaustauscher I_x strömt, wird dieser wieder mit Metallionen beladen. Der Beladevorgang dauert etwa 4 - 12 Stunden. Der Zeitbedarf richtet sich nach der Auslegung des Hauptkationenaustauschers I_x .

20

25

Die vorstehende Verfahrensfolge ... - 6 - 1 - 2 - 3 - 6 - ... oder alternativ ... - 6 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - ... wird periodisch maximal so oft wiederholt, bis Metallsalze in der Regenerierflüssigkeit gerade nicht mehr auskristallisieren. Durch wiederholte Verwendung der Regenerierflüssigkeit wird diese nämlich mit Metallsalzen angereichert. In diesem Falle liegt eine maximal möglich Metallionenkonzen-

30

tration vor. Diese maximale Konzentration kann über die Anzahl der Zyklen oder mittels eines geeigneten Detektors, beispielsweise einer Photozelle oder eines pH-Messgeräts, erfasst werden.

- 5 Die Regenerierflüssigkeit wird bei Erreichen der maximalen Metallionenkonzentration ganz oder teilweise in den Regenerierflüssigkeitsbehälter V_{RS1} überführt und von dort in den Metallisierbadbehälter M geleitet. Die verbleibende Regenerierflüssigkeit wird mit frischer Säure angereichert und auf einen geeigneten pH-Wert eingestellt.

10

Der Sicherheitskationenaustauscher I_s dient lediglich zur Sicherstellung der Einleitbedingungen in Abwassersammelsysteme und wird deshalb nur in sehr geringem Umfange beladen. Daher sind nur seltene Regenerationszyklen erforderlich bzw. nur eine relativ geringe Menge an Ionenaustauscherharz in dieser Säule nötig.

15

Die Regeneration des nachgeschalteten Sicherheitskationenaustauschers I_s wird analog zur Regeneration des Hauptkationenaustauschers I_x durchgeführt. Der einzige Unterschied besteht darin, dass ausschließlich frische Regenerierflüssigkeit aus dem ersten Regenerierflüssigkeitsbehälter V_{RS1} oder aus dem zweiten Regenerierflüssigkeitsbehälter V_{RS2} benutzt wird, die unter 1 ppm Nickelionen enthält. Die Regenerierflüssigkeit wird vorzugsweise einmalig durch den Sicherheitskationenaustauscher I_s geleitet und anschließend im Behälter V_{RS1} gesammelt und für den Regenerierprozess des Hauptkationenaustauschers I_x weiterverwendet. Die verbleibende Regenerierflüssigkeit im Sicherheitskationenaustauscher I_s wird mit Waschwasser verdrängt und ebenfalls in den Behälter V_{RS1} eingeleitet. Das Waschwasser zum Verdrängen der Regenerierflüssigkeit aus dem Sicherheitskationenaustauscher I_s wird in das Metallisierungsbad zurückgeführt, so dass kein zusätzliches Abwasser erzeugt wird.

20

25

30

Zur weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung wird die Funktionsweise einer bevorzugt eingesetzten Elektrodialyseeinrichtung **E** beispielhaft erläutert. Hierzu wird auf **Fig. 2** verwiesen:

In **Fig. 2** ist der prinzipielle Aufbau der Elektrodialyseeinrichtungen **E1** und **E2** in der einfachsten Ausführung schematisch dargestellt. In beiden Fällen sind Anoden **An** und Kathoden **Ka** in den entsprechenden Anodenräumen **AR1**, **AR2** bzw. den entsprechenden Kathodenräumen **KR1**, **KR2** enthalten. In diesen Räumen befindet sich austauschbare Elektrolytlösung, vorzugsweise eine Natriumsulfat-Lösung.

Die Anoden- bzw. Kathodenräume sind von den angrenzenden Elektrolyträumen durch Kationenaustauschermembranen **K** abgetrennt. Derartige Membranen, ebenso wie die übrigen verwendeten Ionenaustauschermembranen sind frei verfügbar und beispielsweise von Firma DuPont de Nemours, U.S.A. erhältlich.

Die Diluatflüssigkeit durchströmt alle Diluaträume **Dixy** (**Di1a**, **Di2a**, **Di2b**) und die Konzentratflüssigkeit alle Konzentraträume **Koxy** (**Ko1a**, **Ko1b**, **Ko2a**), da die Diluaträume **Dixy** hydraulisch parallel zueinander und die Konzentraträume **Koxy** ebenfalls hydraulisch parallel zueinander geschaltet sind. Dies ist durch die Pfeile schematisch angezeigt.

In der Elektrodialyseeinrichtung **E1**, die im oberen Teil der Figur schematisch dargestellt ist, schließt sich an den Anodenraum **AR1** ein erster Konzentratraum **Ko1a** an. Die beiden Räume sind durch eine Kationenaustauschermembran **K** voneinander getrennt. Der Konzentratraum **Ko1a** wird von der Konzentratflüssigkeit durchströmt. Dieser erste Konzentratraum ist kathodenseitig von einer Anionenaustauschermembran **A** begrenzt. Zur Kathode **Ka** hin schließt sich an den Konzentratraum **Ko1a** ein Diluatraum **Di1a** an, der von der Diluatflüssigkeit durchströmt wird. Kathodenseitig schließt sich an den Diluatraum wieder ein Konzentratraum **Ko1b** an, der von der Konzentratlösung

durchströmt wird. Beide Räume sind durch eine monoselektive Kationenaustauschermembran **KS** voneinander getrennt. Der Konzentratraum **Ko1b** ist von dem angrenzenden Kathodenraum **KR1** durch eine Kationenaustauschermembran **K** abgeteilt.

5

Im Konzentratraum **Ko1a** enthaltene Natriumionen werden nicht in den Diluatraum **Di1a** überführt. In der Diluatlösung befinden sich im Falle eines typischen Nickel/Phosphor-Abscheidebades Nickel-, Natrium-, Hypophosphit- (H_2PO_2^-), Orthophosphit- (HPO_3^{2-}), Sulfat- und Carbonsäureionen (RCOO^-). Von den sich im Diluatraum **Di1a** befindenden Ionensorten werden alle Anionen, also Hypophosphit-, Orthophosphit-, Sulfat- und Carbonsäureanionen, durch die Anionenaustauschermembran **A** in den Konzentratraum **Ko1a** und von den Kationen die einfach geladenen Natrium- und H_3O^+ -Ionen durch die monoselektive Kationenaustauschermembran **KS** in den Konzentratraum **Ko1b** überführt. Dagegen werden die zweifach geladenen Nickelionen nicht in den Konzentratraum **Ko1b** überführt, sondern verbleiben im Diluatraum. Im Konzentratraum **Ko1b** gegebenenfalls in geringer Konzentration enthaltene Hydroxidionen können nicht in den Diluatraum übertreten. Dasselbe gilt auch für die Hypophosphit-, Orthophosphit-, Sulfat- und Carbonsäureionen.

10

15

20

In der Gesamtbilanz der Elektrodialyseeinrichtung **E1** werden daher alle Anionen in den Konzentratraum überführt, während von den Kationen lediglich die Natriumionen und die H_3O^+ -Ionen in den Konzentratraum übertreten, nicht jedoch die Nickelionen.

25

In der Elektrodialyseeinrichtung **E2**, die im unteren Teil der Figur schematisch dargestellt ist, schließt sich an den Anodenraum **AR2** ein erster Diluatraum **Di2b** an. Der Anodenraum ist kathodenseitig von einer Kationenaustauschermembran **K** begrenzt. Dieser Diluatraum wird von der Diluatflüssigkeit durchströmt. Der Diluatraum ist kathodenseitig von einer monoselektiven Anionenaustauschermembran **AS** begrenzt. Kathodenseitig schließt sich ein Konzentratraum **Ko2a** an, durch den die Konzentratflüssigkeit strömt. Dieser wird von

30

einem benachbarten zweiten Diluatraum **Di2a**, durch den die Diluatflüssigkeit fließt, durch eine Anionenaustauschermembran **A** abgeteilt. Dieser zweite Diluatraum **Di2a** ist kathodenseitig gegen den sich anschließenden Kathodenraum **KR2** mittels einer Kationenaustauschermembran **K** abgeteilt.

5

Aus dem ersten Diluatraum **Di2b** können Kationen nicht in den angrenzenden Konzentratraum **Ko2a** übertreten, da beide Räume durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran **AS** voneinander getrennt sind. Gleichfalls können im Konzentratraum enthaltene Natriumionen nicht in den zweiten Diluatraum **Di2a** übertreten, da in diesem Fall der Überführung der Natriumionen eine Anionenaustauschermembran **A** entgegensteht. Im zweiten Diluatraum **Di2a** enthaltene Anionen, nämlich Hypophosphit-, Orthophosphit-, Sulfat-, Carbonsäure- und Hydroxidionen, werden in den mittleren Konzentratraum **Ko2a** überführt. Von den in den Konzentratraum gelangten Anionen können lediglich die einfach geladenen Anionen durch die monoselektive Anionenaustauschermembran **AS** in den Diluatraum **Di2b** übertreten, nämlich Hypophosphit-, Carbonsäure- und Hydroxidionen.

10

15

20

In der Gesamtbilanz der in dieser Elektrodialyseeinrichtung **E2** ablaufenden Teilprozesse werden damit die störenden Badbestandteile selektiv in den Konzentratraum **Ko2a** überführt, während die Wertstoffe nach dem Passieren des Konzentratraumes wieder in die Diluatlösung zurückgeführt werden.

25

Eine beliebige Anzahl der Räume **Ko1y** (**Ko1a**,**Ko1b**) und **Di1y** (**Di1a**) einerseits und **Ko2y** (**Ko2a**) und **Di2y** (**Di2a**,**Di2b**) andererseits können bevorzugt in einem Paket angeordnet sein.

Bezugszeichenliste:

	M	Metallabscheidebadbehälter
	S	Spüle
5	E,E1,E2	Elektrodialyseeinrichtungen
	V_D	Diluatbehälter
	V_K	Vorlagebehälter
	I_x	Hauptkationenaustauscher
	I_s	Sicherheitskationenaustauscher
10	V_{ZK}	Zwischenspeicherbehälter
	V_{RS1}	erster Regenerierflüssigkeitsbehälter
	V_{RS2}	zweiter Regenerierflüssigkeitsbehälter
	Koxy,Ko1y,Ko2y	
	Ko1a,Ko1b,Ko2a	Konzentraträume
15	Dixy,Di1y,Di2y	
	Di1a,Di2a,Di2b	Diluaträume
	An	Anode
	Ka	Kathode

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zum Regenerieren eines stromlosen Metallabscheidebades, umfassend Elektrodialyseeinrichtungen mit jeweiligen Diluaträumen zur Aufnahme des Metallabscheidebades, mit jeweiligen von den Diluaträumen durch Ionenaustauschermembranen getrennten Konzentraträumen zur Aufnahme einer Konzentratflüssigkeit, die zur Aufnahme zu entfernender Störstoffe aus dem Metallabscheidebad dient, sowie mit Anoden und Kathoden, **dadurch gekennzeichnet**, dass zusätzlich Hauptkationenaustauscher (I_x) zur Entfernung von Metallionen aus der Konzentratflüssigkeit vorgesehen sind, die mit den Konzentraträumen (**Koxy**) so verbunden sind, dass die Konzentratflüssigkeit durch die Hauptkationenaustauscher (I_x) hindurch geleitet und zu den Konzentraträumen (**Koxy**) wieder zurückgeleitet werden kann.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese

a. eine erste Elektrodialyseeinrichtung (**E1**) aufweist, die alternierend Konzentraträume (**Ko1y**) und Diluaträume (**Di1y**) sowie Kathoden (**Ka**) und Anoden (**An**) aufweist, wobei die Diluaträume (**Di1y**) jeweils von einem kathodenseitig benachbarten Konzentratraum (**Ko1y**) durch eine monoselektive Kationenaustauschermembran (**KS**) und von einem anodenseitig benachbarten Konzentratraum (**Ko1y**) durch eine Anionenaustauschermembran (**A**) getrennt sind,

b. eine zweite Elektrodialyseeinrichtung (**E2**) aufweist, die alternierend Diluaträume (**Di2y**) und Konzentraträume (**Ko2y**) sowie Kathoden (**Ka**) und Anoden (**An**) aufweist, wobei die Konzentraträume (**Ko2y**) jeweils von einem kathodenseitig benachbarten Diluatraum (**Di2y**) durch eine Anionenaustauschermembran (**A**) und von einem anodenseitig benach-

barten Diluatraum ($Di2y$) durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran (AS) getrennt sind,
 so dass das Metallabscheidebad gleichzeitig durch alle parallel geschalteten Diluaträume ($Di1y, Di2y$) in beiden Elektrodialyseeinrichtungen ($E1, E2$) und die Konzentratflüssigkeit durch alle parallel geschalteten Konzentraträume ($Ko1y, Ko2y$) in beiden Elektrodialyseeinrichtungen ($E1, E2$) hindurch geleitet werden können, sowie
 c. Stromversorgungen (S) für die Kathoden (Ka) und die Anoden (An) der ersten Elektrodialyseeinrichtung ($E1$) und der zweiten Elektrodialyseeinrichtung ($E2$) aufweist.

3. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass Vorlagebehälter (V_K) vorgesehen sind, die mit den Konzentraträumen ($Koxy$) und den Hauptkationenaustauschern (I_x) so verbunden sind, dass die Konzentratflüssigkeit in einem ersten Kreislauf zwischen den Konzentraträumen ($Koxy$) und den Vorlagebehältern (V_K) und in einem zweiten Kreislauf zwischen den Vorlagebehältern (V_K) und den Hauptkationenaustauschern (I_x) zirkulieren kann.

4. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass weiter erste Regenerierflüssigkeitsbehälter (V_{RS1}) zur Aufnahme von Regenerierflüssigkeit für die Regeneration der Hauptkationenaustauscher (I_x) vorgesehen sind, die mit den Hauptkationenaustauschern (I_x) verbunden sind.

5. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass weiter Zwischenspeicherbehälter (V_{ZK}) für Konzentratflüssigkeit vorgesehen sind, die mit den Vorlagebehältern (V_K) und den Hauptkationenaustauschern (I_x) verbunden sind.

6. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass weiter Sicherheitskationenaustauscher (Is) vorgesehen sind,

die zur Nachbehandlung der in den Hauptkationenaustauschern (I_x) behandelten Konzentratflüssigkeit mit den Hauptkationenaustauschern (I_x) verbunden sind.

- 5 7. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass zweite Regenerierflüssigkeitsbehälter (V_{RS2}) zur Aufnahme von Regenerierflüssigkeit für die Regeneration der Sicherheitskationenaustauscher (I_s) vorgesehen sind.

- 10 8. Verfahren zum Regenerieren eines stromlosen Metallabscheidebades, bei dem das Metallabscheidebad durch jeweilige Diluaträume von Elektrodialyseeinrichtungen geleitet wird und bei dem eine zur Aufnahme zu entfernender Störstoffe aus dem Metallabscheidebad dienende Konzentratflüssigkeit durch jeweilige durch Ionenaustauschermembranen von den Diluaträumen getrennte
15 Konzentraträume der Elektrodialyseeinrichtungen geleitet wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konzentratflüssigkeit außerdem durch Hauptkationenaustauscher (I_x) hindurch geleitet und zu den Konzentraträumen (Ko_x) wieder zurückgeleitet wird.

- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metallabscheidebad

- 25 a. durch Diluaträume ($Di1y$) in einer ersten Elektrodialyseeinrichtung ($E1$) geleitet wird, die alternierend Konzentraträume ($Ko1y$) und die Diluaträume ($Di1y$) sowie Kathoden (Ka) und Anoden (An) aufweist, wobei die Diluaträume ($Di1y$) jeweils von einem kathodenseitig benachbarten Konzentratraum ($Ko1y$) durch eine monoselektive Kationenaustauschermembran (KS) und von einem anodenseitig benachbarten Konzentratraum ($Ko1y$) durch eine Anionenaustauschermembran (A) getrennt ist, und
30 b. durch Diluaträume ($Di2y$) in einer zweiten Elektrodialyseeinrichtung ($E2$) geleitet wird, die alternierend die Diluaträume ($Di2y$) und Konzen-

traträume (**Ko2y**) sowie Kathoden (**Ka**) und Anoden (**An**) aufweist, wobei die Konzentraträume (**Ko2y**) jeweils von einem kathodenseitig benachbarten Diluatraum (**Di2y**) durch eine Anionenaustauschermembran (**A**) und von einem anodenseitig benachbarten Diluatraum (**Di2y**) durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran (**AS**) getrennt ist, und c. dass das Metallabscheidebad gleichzeitig durch alle parallel geschalteten Diluaträume (**Di1y, Di2y**) in beiden Elektrodialyseeinrichtungen (**E1, E2**) und die Konzentratflüssigkeit gleichzeitig durch alle parallel geschalteten Konzentraträume (**Ko1y, Ko2y**) in beiden Elektrodialyseeinrichtungen (**E1, E2**) hindurch geleitet werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konzentratflüssigkeit durch Vorlagebehälter (**V_K**) und von dort durch die Hauptkationenaustauscher (**I_x**) hindurch geleitet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass zum Regenerieren der Hauptkationenaustauscher (**I_x**) in den Hauptkationenaustauschern (**I_x**) enthaltene Konzentratflüssigkeit von einer Regenerierflüssigkeit verdrängt und in die Vorlagebehälter (**V_K**) zurückgeführt wird, wobei die Hauptkationenaustauscher (**I_x**) regeneriert werden.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Regenerierflüssigkeit aus ersten Regenerierflüssigkeitsbehältern (**V_{RS1}**) entnommen und in die Hauptkationenaustauscher (**I_x**) überführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 und 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Regenerierflüssigkeit nach Abschluss der Regeneration der Hauptkationenaustauscher (**I_x**) von der Konzentratflüssigkeit wieder verdrängt wird, wobei die Regenerierflüssigkeit in die ersten Regenerierflüssigkeitsbehälter (**V_{RS1}**) geleitet wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass mehrere Hauptkationenaustauscher (I_x) zeitversetzt von Konzentratflüssigkeit durchströmt werden, wobei die jeweils nicht von Konzentratflüssigkeit durchströmten Hauptkationenaustauscher (I_x) zur deren Regenerierung von Regenerierflüssigkeit durchströmt werden.

Vorrichtung und Verfahren zum elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen Metallabscheidebades

Zusammenfassung:

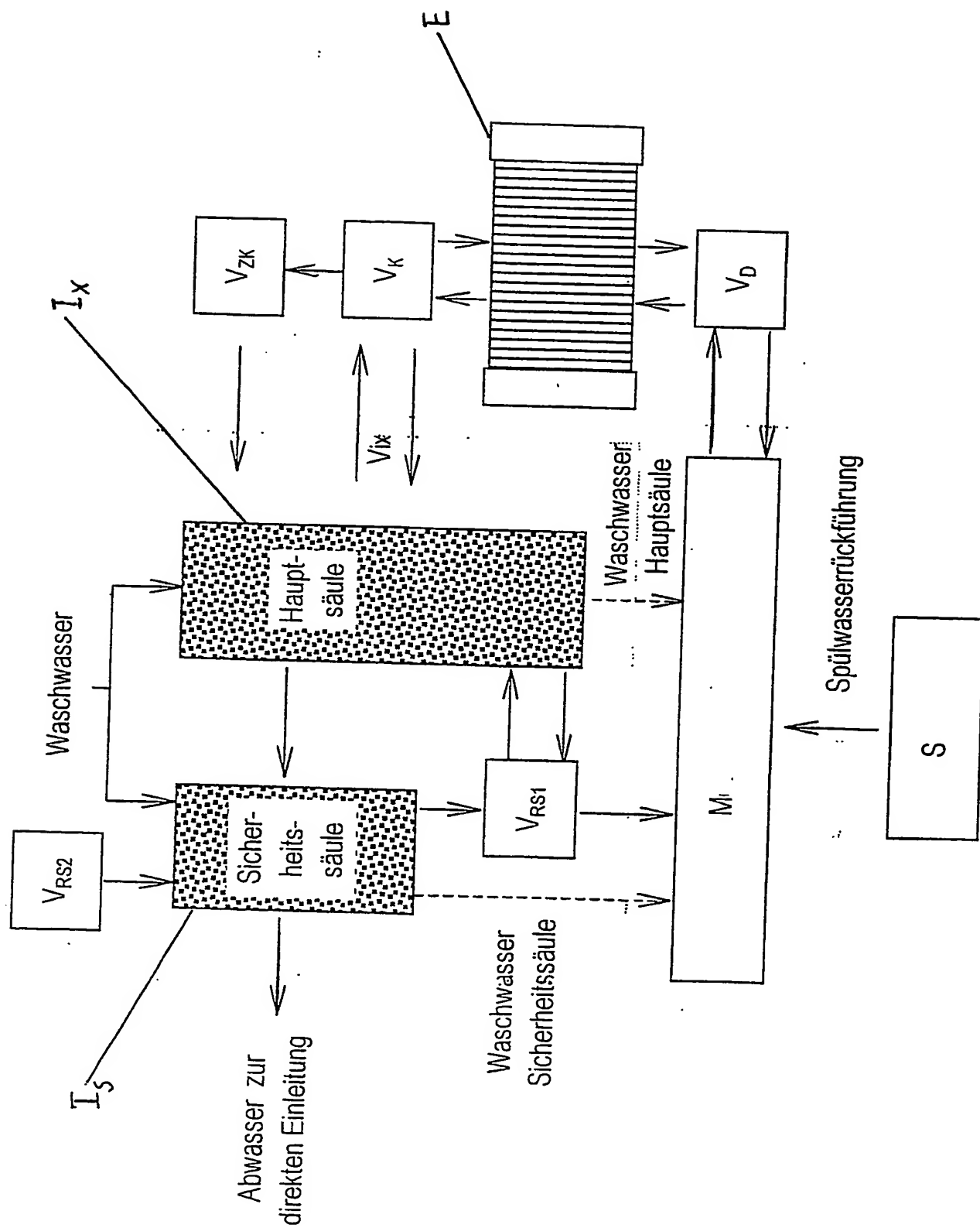
5

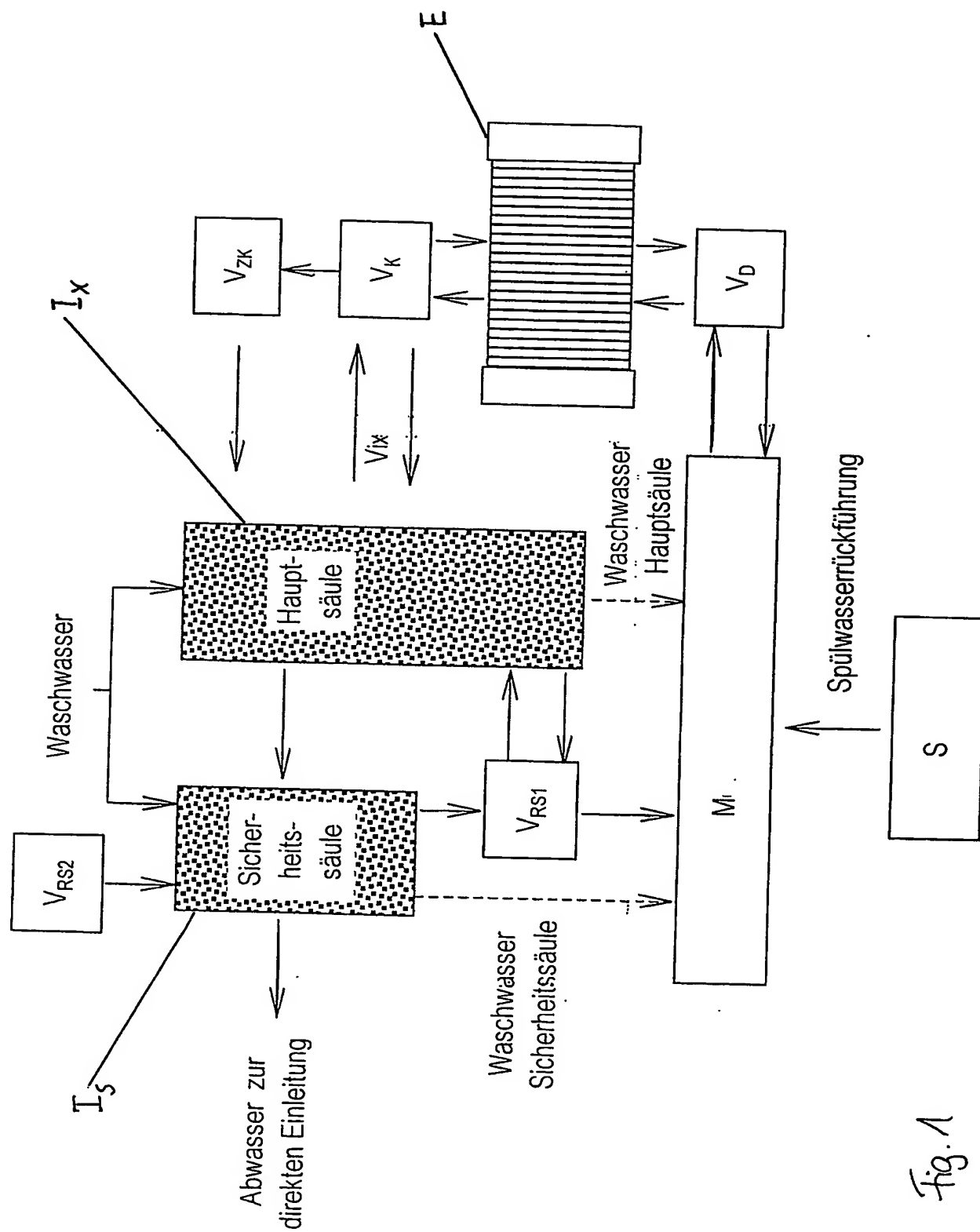
10

15

Beim Regenerieren eines stromlosen Metallabscheidebades durch Elektrodialyse hat sich gezeigt, dass das Metall des Metallabscheidebades in der Elektrodialyseeinrichtung ausplattiert. Um dieses Problem zu lösen, wird eine Verbesserung bekannter Regeneriervorrichtungen vorgeschlagen, die darin besteht, dass Hauptkationenaustauscher zur Entfernung von Ionen dieses Metalls aus einer Konzentratflüssigkeit vorgesehen werden. Die Hauptkationenaustauscher sind mit Konzentraträumen der Elektrolyseeinrichtung so verbunden, dass die die Konzentraträume durchströmende Konzentratflüssigkeit durch die Hauptkationenaustauscher hindurch geleitet und zu den Konzentraträumen wieder zurückgeleitet werden kann.

(Fig. 1)





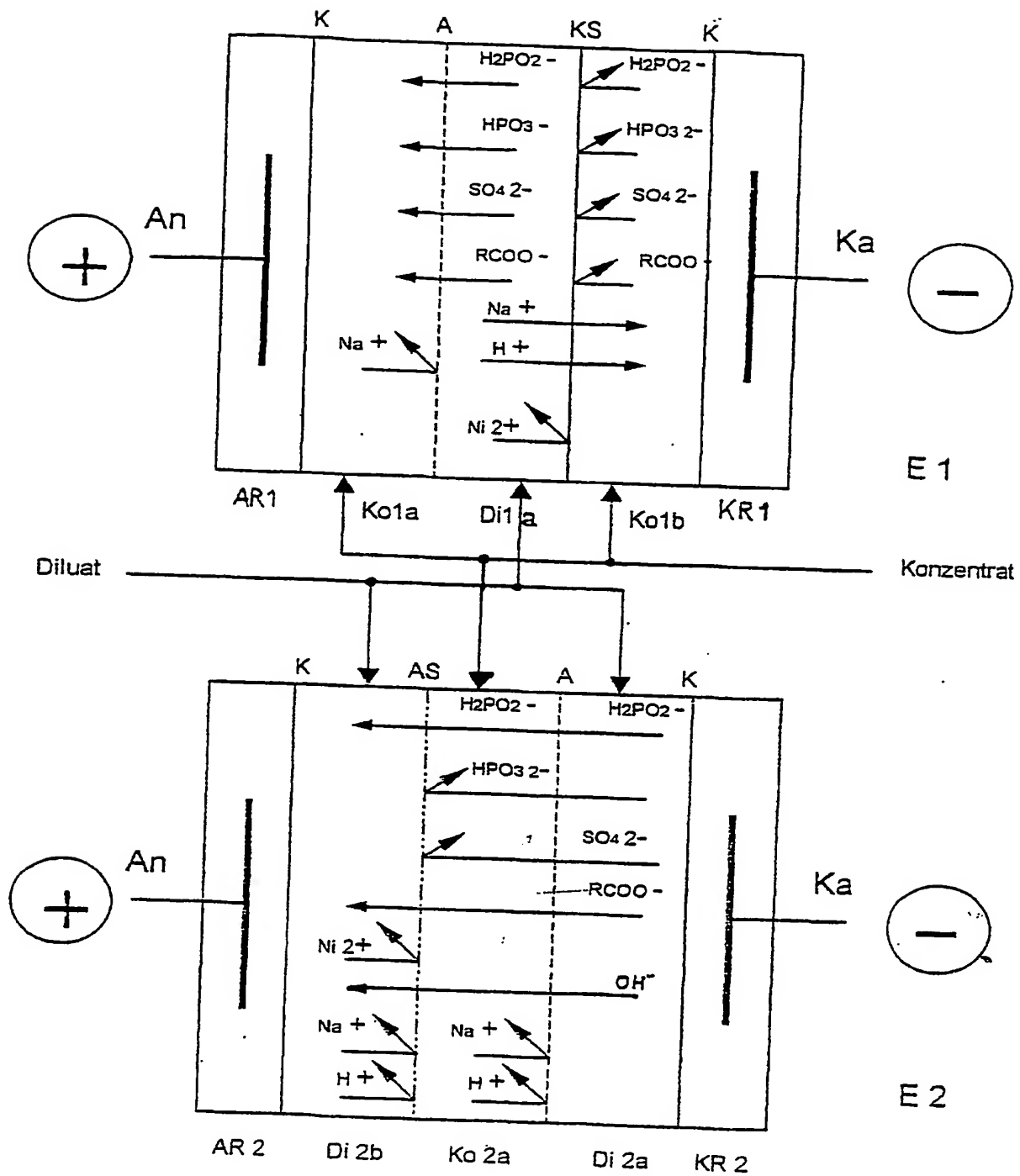


Fig. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.